

## مقایسه رفتار خوردگی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ و ۳۱۶ در محیط پيشران پایه اسید نیتريك

مهدی کزازی\*

<sup>۱</sup>دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، ملایر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۲/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۵/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۶/۱۴

**چکیده** رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ در محیط اسید نیتريك دودکننده قرمز (RFNA) در مقایسه با فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶، با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک خطی و چرخه‌ای و همچنین آزمون غوطه‌وری و مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، اثر بازدارندگی غلظت‌های مختلف اسید هیدروفلوئوریک (HF) بر رفتار خوردگی این دو آلیاژ مطالعه شد. نتایج به دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی، غوطه‌وری و SEM در تطابق کامل با یکدیگر بوده و همگی بازدارندگی بسیار خوب HF را در جلوگیری از خوردگی‌های یکنواخت و مرزانه‌ای نشان دادند. نرخ خوردگی اولیه برای فولاد ۱/۴۳۶۱ از ۱۶/۷۷ mpy به ۰/۲۴ mpy با افزودن ۰/۶ درصد وزنی HF کاهش پیدا کرد. این در حالی است که پتانسیل حفره‌دار شدن در همین شرایط از مقدار اولیه ۱/۵۷ به ۲/۳۱ ولت (نسبت به Ag/AgCl) افزایش یافت که نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی‌های موضعی با افزودن بازدارنده HF است. همچنین مشاهده شد که عنصر آلیاژی سیلیسیم منجر به بهبود مقاومت به خوردگی مرزانه‌ای فولاد زنگ‌نزن در محیط RFNA می‌گردد، اما از طرف دیگر مقاومت به خوردگی یکنواخت آن را کاهش می‌دهد. نرخ خوردگی اولیه برای فولاد ۳۱۶ برابر ۱/۱۸ mpy به دست آمد که کمتر از ۱۶/۷۷ mpy برای فولاد سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** فولاد زنگ‌نزن سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱، خوردگی مرز دانه‌ای، بازدارنده، ناحیه پسیو ثانویه، اسید نیتريك غلیظ.

## Comparison of Corrosion Behavior of 1.4361 Si-Alloyed and 316 Austenitic Stainless Steels in Nitric Acid Based Propellant

Mahdi Kazazi<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Malayer University, Faculty of Engineering, Department of Materials Engineering, Malayer, Iran

**Abstract** Corrosion behavior of 1.4361 high Si-alloyed austenitic stainless steel in red fuming nitric acid (RFNA) was compared with 316 SS by using linear and cyclic potentiodynamic polarization techniques, immersion corrosion test method and SEM observations. In addition, the inhibition effect of different concentrations of hydrofluoric acid (HF) on the corrosion behavior of the alloys was studied. The results obtained from electrochemical measurements, immersion test and SEM observations are in good agreement and indicate that HF is a good inhibitor against uniform and intergranular corrosion. A high initial corrosion rate of 16.77 mpy was observed in absence of inhibitor, which was decreased to 0.24 mpy with addition of 0.6 wt% HF. Moreover, pitting potential at the same condition increases from 1.57 to 2.31 V (vs. Ag/AgCl), indicating to improve the localized corrosion resistance with addition of HF inhibitor. Also, it is indicated that the Si alloying element, on one hand, leads to increase the intergranular corrosion resistance and, on the other hand, leads to reduce the general corrosion resistance. An initial corrosion rate of 1.18 mpy was obtained for the 316 SS, lower than that of the 1.4361 Si-alloyed SS.

**Keywords:** 1.4361 Si-alloyed SS, intergranular corrosion, inhibitor, secondary passive region, concentrated nitric acid.

## ۱- مقدمه

بسیاری از سیستم‌های موشکی نیاز دارند تا به صورت شارژ شده و آماده به کار برای مدت زمان‌های طولانی قابل نگهداری باشند. تعداد بسیار اندکی از اکسیدکننده‌های سوخت‌های موشکی موجود، الزامات یک پیشران قابل نگهداری را دارا می‌باشند. خیلی از ترکیبات پرانرژی که ممکن است به عنوان پیشران مورد بررسی قرار گیرند، ناپایدار بوده و به تدریج تجزیه می‌شوند. در بین اکسید کننده‌های مایع پایدارتر، مخلوط اسید نیتریک بسیار غلیظ و تتراکسید نیتروژن که تحت عنوان "اسید نیتریک دودکننده قرمز" (RFNA) شناخته شده است، در بسیاری از سیستم‌های پیشران دوجزبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه RFNA بسیاری از مشخصه‌های مطلوب را به عنوان پیشران دارا می‌باشد، خوردگی بسیار شدید این اکسیدکننده در برابر فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی معمولی، استفاده از این پیشران را با محدودیت‌هایی مواجه ساخته است [۱ و ۲].

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به طور معمول مقاومت به خوردگی خوبی در محیط اسید نیتریک در دمای محیط نشان می‌دهند [۳-۵]. مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن به تشکیل لایه محافظ بر سطح آنها مربوط می‌شود. این لایه پسیو که ترکیبی از اکسید و اکسی‌هیدروکسیدهای کروم سه ظرفیتی [۶ و ۷] می‌باشد، بسیار نازک بوده (ضخامت در حدود ۱ تا ۱۰ نانومتر) و در محیط‌های اسید نیتریک به لحاظ ترمودینامیکی پایدار است [۴]. به هر حال، وقتی این فولادها در معرض اسید نیتریک غلیظ مانند RFNA قرار می‌گیرند، پتانسیل خوردگی آنها به ناحیه ترانس‌پسیو جابجا شده و در نتیجه منجر به وقوع پدیده خوردگی مرزانه‌ای بسیار شدید در آنها می‌شود [۸]. این نوع خوردگی در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی می‌تواند به رسوبات کاربید کروم در حالت حساس شده، ساختار و انرژی مرزانه‌ها و زگرگاسیون برخی عناصر آلیاژی در این نواحی مربوط باشد [۹ و ۱۰]. با توجه به این‌که فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به‌طور گسترده به عنوان مواد سازه‌ای در ساخت تجهیزات مرتبط با اسید نیتریک استفاده می‌شوند، جلوگیری از خوردگی این فولادها در محیط‌های اسید نیتریک بسیار حائز اهمیت است. دو راهکار کاربردی موجود استفاده از بازدارنده

خوردگی و اصلاح ترکیب شیمیایی آلیاژ است. ثابت شده که افزودن مقادیری اسید هیدروفلوئوریک (HF) به RFNA خوردگی آن را کاهش می‌دهد [۲].

سیلیسیم به عنوان یکی از مهمترین عناصر آلیاژی در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی شناخته شده که می‌تواند مقاومت به خوردگی آنها را در محیط‌های اسید نیتریک بسیار غلیظ افزایش داده و به‌خصوص از وقوع خوردگی مرزانه‌ای در آنها جلوگیری کند [۱۱ و ۱۲]. تأثیر مطلوب سیلیسیم بر رفتار خوردگی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به تشکیل لایه اکسید محافظ غنی از اکسید سیلیسیم مربوط می‌شود [۴ و ۱۳]. در فولادهای زنگ‌نزن حاوی سیلیسیم، سیلیسیم جدا شده در مرزانه‌ها از رسوب کاربید کروم جلوگیری کرده و در نتیجه مناطق تهی از کروم در مناطق مجاور مرزانه‌ها که علت اصلی بروز خوردگی مرزانه‌ای می‌باشد، به‌وجود نمی‌آید [۱۴]. به علاوه وجود سیلیسیم در فولاد نرخ نفوذ کروم به سطح را افزایش داده و در نتیجه تشکیل لایه اکسید محافظ  $Cr_2O_3$  را تشویق می‌کند [۱۴ و ۱۵]. به هر حال، علی‌رغم این‌که افزودن عنصر آلیاژی سیلیسیم به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی مقاومت به خوردگی مرزانه‌ای را در محیط‌های اسید نیتریک غلیظ افزایش می‌دهد، مقاومت به خوردگی یکنواخت فولادها به خاطر کاهش غلظت کروم در لایه محافظ سطحی کاهش می‌یابد [۴].

با توجه به نقش کلیدی سیلیسیم در بهبود مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌نزن در محیط اسید نیتریک غلیظ، تاکنون رفتار خوردگی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی حاوی سیلیسیم در محیط اسید نیتریک دودکننده قرمز بررسی نشده است. در این مطالعه، رفتار خوردگی یکنواخت و مرزانه‌ای فولاد زنگ‌نزن آستنیتی سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ در محیط RFNA با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتاسیودینامیک خطی و چرخه‌ای و آزمون غوطه‌وری طولانی مدت مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه، تأثیر بازدارندگی غلظت‌های مختلف HF در جلوگیری از خوردگی یکنواخت و مرزانه‌ای این آلیاژ نیز مطالعه شده است. همچنین، به منظور بررسی دقیق‌تر نقش سیلیسیم بر رفتار خوردگی فولادهای زنگ‌نزن، مقایسه‌ای بین رفتار خوردگی این آلیاژ با فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محیط پیشران RFNA به عمل آمده است.

## ۲- روش تحقیق

## ۱-۲- مواد و تجهیزات

جهت بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۱،۴۳۶۱، نمونه‌هایی از این آلیاژ در ابعاد  $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$  به منظور آزمون‌های الکتروشیمیایی و در ابعاد  $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$  به منظور آزمون غوطه‌وری بریده شد. همچنین به منظور مقایسه، نمونه‌هایی از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ جهت آزمون‌های الکتروشیمیایی و غوطه‌وری تهیه شد. ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن ۱،۴۳۶۱ و ۳۱۶ مورد آزمایش، در جدول (۱) آورده شده است. نمونه‌های آماده شده به منظور شناسایی و تفکیک، کدگذاری شدند و برای حصول یک سطح یکنواخت، با سنباده شماره ۲۵۰۰ پولیش گردیدند، در نهایت توسط استن چربی‌گیری شده و با جریان هوای گرم خشک شدند. محلول پایه مورد استفاده به عنوان عامل خورنده، اسید نیتریک دودکننده قرمز بود که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۲) بیان شده است. همچنین محلول‌های اصلاح شده با افزودن غلظت‌های مختلف HF (۰/۲ تا ۰/۸ درصد وزنی) به محلول پایه تهیه شدند. به دلیل خوردگی بالای این محلول، سل‌های آزمون الکتروشیمیایی و غوطه‌وری از جنس PTFE خالص ساخته و جهت جلوگیری از خروج بخارات  $\text{NO}_2$  به دقت آب‌بندی گردیدند. حجم تقریبی سل‌های الکتروشیمیایی ۴۰۰ mL و حجم سل‌های غوطه‌وری برابر ۸۰۰ mL بودند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن ۱،۴۳۶۱ و ۳۱۶.

ترکیب	Cr	Ni	Si	Mn	M <sub>o</sub>	C	Fe
فولاد ۱،۴۳۶۱	۱۸/۱	۱۴/۵	۴/۱	۰/۳	۰/۱	۰/۰۱	Bal.
فولاد ۳۱۶	۱۸/۰	۱۴/۱	۰/۵	۰/۵	۲/۵	۰/۰۸	Bal.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی اسید نیتریک دودکننده قرمز.

ترکیب شیمیایی	$\text{HNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
درصد وزنی	۷۶/۱ - ۷۹/۸	۱۹ - ۲۲/۵	۱/۲ - ۱/۴

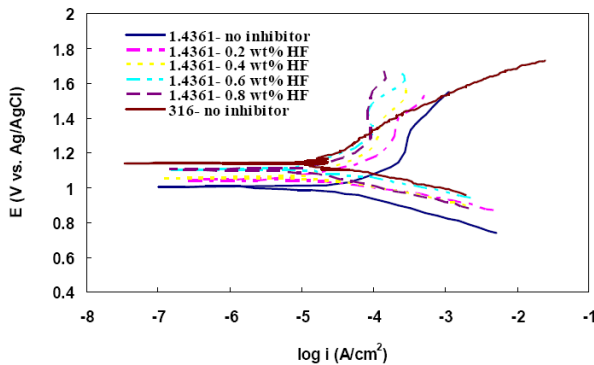
## ۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی

مطالعه الکتروشیمیایی خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۱/۴۳۶۱ با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک خطی و چرخه‌ای انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی تحت شرایط استاتیک، در دما و فشار آزمایشگاه بر روی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن و در محلول‌های RFNA فاقد بازدارنده و همچنین حاوی غلظت‌های مختلف HF انجام شدند. جهت انجام آزمایشها از سل سه الکترودی تغلونی استفاده گردید که در آن الکترودهای پلاتین و Ag/AgCl به ترتیب نقش الکترودهای شمارنده و مرجع را به عهده داشتند. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها در محلول غوطه‌ور شده و پس از تثبیت پتانسیل مدار باز (حدود یک ساعت)، آزمون‌های الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. جهت اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون خطی، پتانسیل نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G از پتانسیل  $0.3 \text{ V}$  - نسبت به پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) تا پتانسیل  $0.6 \text{ V}$  + نسبت به  $E_{\text{corr}}$  با نرخ رویش  $1 \text{ mV/S}$  در جهت آندی افزایش یافت و جریان سیستم در این بازه اندازه‌گیری شد. مقاومت پلاریزاسیون خطی در بازه پتانسیل  $\pm 10 \text{ mV}$  نسبت به  $E_{\text{corr}}$  نیز اندازه‌گیری گردید. در آزمون‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای، پتانسیل از  $100 \text{ mV}$  - نسبت به  $E_{\text{corr}}$  در جهت آندی با نرخ  $1 \text{ mV/S}$  رویش شدند و بعد از رسیدن جریان به یک مقدار حدی برابر  $4/5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  جهت رویش پتانسیل معکوس گردید تا این‌که منحنی‌های رفت و برگشت یکدیگر را قطع کنند. رفتار خوردگی موضعی فولاد با اندازه‌گیری پتانسیل حفره‌دار شدن ( $E_{\text{pit}}$ ) و پتانسیل پسیواسیون مجدد ( $E_{\text{rp}}$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مقایسه، رفتار خوردگی فولاد ۳۱۶ با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک خطی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۳-۳- آزمون غوطه‌وری و بررسی‌های میکروسکوپی

در این مرحله نمونه‌های تهیه شده از فولادهای ۱/۴۳۶۱ و ۳۱۶ برای دوره‌های زمانی ۳، ۳۰ و ۹۰ روز در فاز مایع اسید نیتریک دودکننده قرمز بدون بازدارنده و همچنین حاوی ۰/۶ درصد وزنی HF (غلظت بهینه)، غوطه‌ور شدند. پس از پایان هر دوره زمانی نمونه‌ها از محلول خارج و پس از زدودن

بازدارنده HF به محلول RFNA منجر به جابجایی پتانسیل خوردگی آلیاژ در جهت پتانسیل‌های نجیب‌تر گردید. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که بازدارنده HF به عنوان یک بازدارنده آندی عمل می‌کند [۱۸].



شکل ۱. منحنی‌های پلاریزاسیون خطی فولاد ۱,۴۳۶۱ در اسید نیتریک دودکننده قرمز در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده HF و فولاد ۳۱۶ در غیاب بازدارنده.

مقادیر بازده ممانعت‌کنندگی (IE) در محلول‌های مختلف براساس معادله (۱) محاسبه شده و نتایج آن در جدول (۳) مشاهده می‌شود.

$$\text{IE}(\%) = \left( \frac{I_{\text{corr}}(\text{uninhibited}) - I_{\text{corr}}(\text{inhibited})}{I_{\text{corr}}(\text{uninhibited})} \right) \times 100 \quad (1)$$

بازده ممانعت‌کنندگی پایین در حضور ۰/۲ درصد وزنی HF نشان می‌دهد که لایه سطحی تشکیل شده در این محلول، لایه محافظ پایدار و مناسبی نمی‌باشد. به هر حال، با افزایش غلظت بازدارنده، بازده ممانعت‌کنندگی افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود برای محلول حاوی ۰/۶ درصد وزنی HF معادل ۴۶٪ می‌رسد. به علاوه، جریان خوردگی برای فولاد ۳۱۶ در محلول فاقد بازدارنده برابر  $21/08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  و برای فولاد ۱,۴۳۶۱ اندازه‌گیری شد که کمتر از مقدار  $37/98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  برای فولاد ۱,۴۳۶۱ می‌باشد این نتیجه بیانگر کاهش مقاومت به خوردگی یکنواخت با افزودن عنصر آلیاژی سیلیسیم است.

تکنیک پلاریزاسیون چرخه‌ای روشی بسیار مناسب برای مطالعه رفتار فعال و پسیو فلزات و همچنین بررسی انواع خوردگی موضعی می‌باشد. پتانسیل حفره‌دار شدن ( $E_{\text{pit}}$ ) به پتانسیلی در روبش مستقیم گفته می‌شود که دانسیته جریان در ناحیه پسیو به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. پتانسیل پسیواسیون مجدد ( $E_{\text{rp}}$ ) نیز به پتانسیلی گفته می‌شود که منحنی‌های رفت و

محصولات خوردگی، میزان کاهش وزن نمونه‌ها با دقت gr ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری شد. در نهایت نرخ خوردگی نمونه‌ها با توجه به میزان کاهش وزن در واحد سطح محاسبه گردید. جهت افزایش دقت داده‌های نرخ خوردگی، در هر شرایط ۳ نمونه غوطه‌ور شدند و میانگین این نرخ‌ها به عنوان نرخ خوردگی نهایی ارائه شد. در ادامه به منظور مطالعه نوع خوردگی و نحوه عملکرد بازدارنده، بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN از سطح نمونه‌ها به عمل آمد. در ضمن، جهت بررسی تقریبی ترکیب شیمیایی لایه محافظ سطحی، از سطح هر دو نمونه فولادی پس از اتمام دوره غوطه‌وری طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه X (EDS) صورت گرفت.

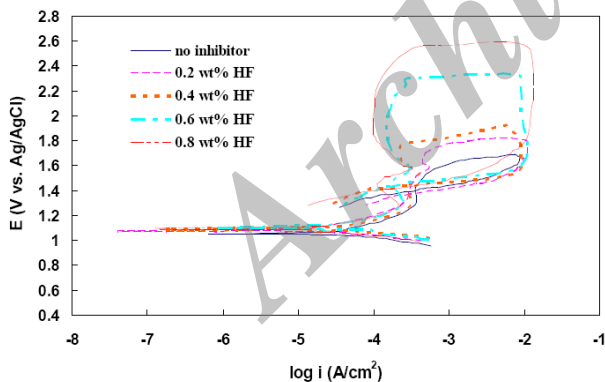
### ۳- نتایج و بحث

منحنی‌های پلاریزاسیون خطی مربوط به فولاد زنگ‌نزن ۱,۴۳۶۱ در محلول RFNA بدون بازدارنده و همچنین حاوی غلظت‌های مختلف HF در شکل (۱) مشاهده می‌گردد. همچنین، منحنی پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول فاقد بازدارنده به منظور مقایسه آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در تمام موارد با افزایش غلظت بازدارنده جریان ناحیه پسیو در شاخه آندی منحنی‌ها کاهش می‌یابد که دلیل آن تشکیل لایه محافظ در سطح آلیاژ است. این لایه محافظ در حضور بازدارنده HF، کمپلکسی از فلوریدهای آهن و کروم می‌باشد [۱۷و۱۶] که طبق نتایج به‌دست آمده، به خوبی از خوردگی و حل شدن آلیاژ در محیط RFNA جلوگیری نموده است. مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی مربوطه یعنی پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) و دانسیته جریان خوردگی ( $I_{\text{corr}}$ ) از منحنی‌های شکل (۱) استخراج و در جدول (۳) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند با افزایش غلظت HF تا ۰/۶ درصد وزنی، دانسیته جریان خوردگی (که معیاری از نرخ خوردگی یکنواخت آلیاژ می‌باشد)، کاهش یافته که نشان‌دهنده تأثیر مثبت بازدارنده HF در کاهش شدت خوردگی یکنواخت فولاد ۱,۴۳۶۱ در محلول RFNA است. کمترین جریان خوردگی در محلول حاوی ۰/۶ درصد وزنی HF به‌دست آمده و با افزایش بیشتر غلظت بازدارنده جریان خوردگی نیز با افزایش همراه بوده است. علاوه بر آن، افزودن

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون خطی و چرخه‌ای در RFNA حاوی غلظت‌های مختلف HF

$E_{cp}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$E_{pit}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$I_{pass-2}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pass-1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	IE (%)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	غلظت بازدارنده
۱/۴۱	۱/۵۷	-	۳۷۲	-	۳۷/۹۸	۱/۰۰۴	۰
۱/۳۸	۱/۸۱	۴۵۷	۲۹۵	۱۱/۹	۳۳/۴۴	۱/۰۳۹	۰/۲ درصد وزنی
۱/۴۴	۱/۸۲	۲۲۴	۲۷۵	۲۸/۷	۲۶/۵۷	۱/۰۴۸	۰/۴ درصد وزنی
۱/۴۴	۲/۳۱	۱۴۸	۱۸۶	۴۶/۰	۲۰/۵۰	۱/۱۰۱	۰/۶ درصد وزنی
۱/۴۴	۲/۵۳	۱۰۱	۱۰۹	۴۰/۲	۲۲/۶۹	۱/۱۰۶	۰/۸ درصد وزنی

است. از مقادیر استخراج شده برای پتانسیل حفره‌دار شدن مشخص شده که در حضور غلظت‌های بیشتر از ۰/۶ درصد وزنی HF، افزایش خیلی بیشتری را نشان می‌دهند که می‌توان نتیجه گرفت برای داشتن یک مقاومت خوب در برابر خوردگی‌های موضعی، غلظت بازدارنده بایستی بزرگتر و یا مساوی ۰/۶ درصد وزنی باشد. برخلاف  $E_{pit}$ ، پتانسیل پسوساسیون مجدد افزایش قابل توجهی را با افزودن بازدارنده نشان نمی‌دهد. این بدان معناست که اگرچه افزودن بازدارنده به خوبی از بروز خوردگی‌های موضعی جلوگیری می‌کند، ولی چنانچه یک نوع خوردگی موضعی در سطح آلیاژ به هر دلیل تشکیل شود و منجر به تخریب موضعی لایه رویین گردد، حضور HF نمی‌تواند به خوبی از رشد و گسترش آن جلوگیری کند [۱۸].



شکل ۲. منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای فولاد زنگ‌زن ۱.۴۳٪ در اسید نیتریک دودکننده قرمز در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده HF.

در ادامه، کارایی بازدارنده HF در بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌زن ۱/۴۳٪ در محلول RFNA با استفاده از آزمون غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور بررسی اثر بازدارنده بر انواع خوردگی‌های موضعی، مشاهدات SEM از سطح نمونه‌ها پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول RFNA پایه و همچنین محلول حاوی ۰/۶ درصد وزنی بازدارنده HF به عمل آمد. به علاوه، جهت بررسی اثر

برگشت یکدیگر را قطع می‌کنند [۱۸]. منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای فولاد ۱/۴۳٪ در محلول RFNA خالص و محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده HF در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون در غیاب بازدارنده از یک ناحیه فعال و یک ناحیه رویین اولیه تشکیل شده است. در ناحیه فعال، با افزایش پتانسیل چگالی جریان افزایش و با افزایش بیشتر پتانسیل چگالی جریان کاهش می‌یابد که علت آن تشکیل لایه پسیو متشکل از اکسیدهای کروم و سیلیسیم [۱۵و۱۴] در سطح آلیاژ در ناحیه رویین اولیه است. در مقابل، در حضور بازدارنده HF علاوه بر ناحیه رویین اولیه، ناحیه رویین ثانویه‌ای نیز ایجاد شده است که دلیل آن می‌تواند به تشکیل لایه محافظ در سطح آلیاژ در حضور بازدارنده نسبت داده شود. بنابراین می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که لایه محافظ در سطح آلیاژ در حضور بازدارنده از دو لایه اکسیدهای کروم و سیلیسیم و همچنین فلوریدهای آهن و کروم تشکیل شده که در نتیجه منجر به پایداری بیشتر فولاد زنگ‌زن و بهبود رفتار خوردگی آن در محیط اسید نیتریک دودکننده شده است. در ضمن به خوبی مشخص است که وسعت ناحیه رویین ثانویه با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته که نشان‌دهنده بهبود کیفیت و افزایش تراکم لایه سطحی است. اطلاعات مربوط به سه ناحیه فعال، رویین اولیه و رویین ثانویه در هر محلول از نمودارهای شکل (۲) استخراج شده و در جدول (۳) گردآوری شده‌اند. همان‌گونه که از مقادیر به دست آمده مشخص است، جریان پسیو در هر دو ناحیه رویین اولیه و ثانویه با افزایش غلظت بازدارنده کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود لایه سطحی و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ است. همچنین،  $E_{pit}$  با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی موضعی آلیاژ

برخلاف روند کاهش نرخ خوردگی برای فولاد ۱/۴۳۶۱، نرخ خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با گذشت زمان افزایش می‌یابد. این تغییر رفتار در فولاد ۳۱۶ به خاطر وقوع پدیده خوردگی مرزانه‌ای شدید است که سبب جدا شدن دانه‌ها از سطح آلیاژ و افتادن آنها در داخل محلول و در نتیجه کاهش وزن شدید نمونه‌ها می‌باشد. کاهش نرخ خوردگی فولاد ۱/۴۳۶۱ با افزایش زمان غوطه‌وری به تشکیل لایه محافظ سطحی از محصولات خوردگی مربوط می‌شود. همان‌طور که از شکل (۳) مشخص است، نرخ خوردگی نمونه‌های فولاد ۱/۴۳۶۱ در محلول حاوی بازدارنده در همه دوره‌های زمانی خیلی کمتر از نرخ خوردگی نمونه‌ها در محلول فاقد بازدارنده است. بازده ممانعت‌کنندگی (IE) از میزان کاهش وزن نمونه‌ها طبق معادله (۳) محاسبه شده است:

$$IE(\%) = \left( \frac{C.R. - C.R.}{C.R.} \right) \times 100 \quad \text{معادله (۳)}$$

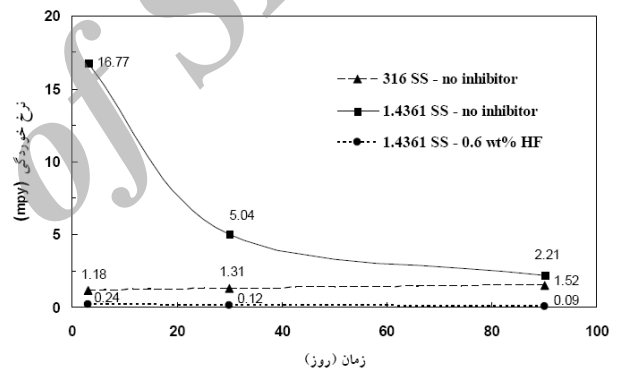
که در آن C.R. و C.R.' به ترتیب نرخ‌های خوردگی ممانعت‌نشده و ممانعت‌شده هستند. مقادیر بازده ممانعت‌کنندگی برای فولاد ۱/۴۳۶۱ پس از ۳، ۳۰ و ۹۰ روز غوطه‌وری به ترتیب برابر ۹۸/۵۵، ۹۷/۶۴ و ۹۵/۹۸ به دست آمدند. این مقادیر بالای بازده ممانعت‌کنندگی نشان می‌دهد که بازدارنده HF به خوبی از خوردگی یکنواخت فولاد ۱/۴۳۶۱ در محلول RFNA جلوگیری کرده است. اختلاف مقادیر بازده ممانعت‌کنندگی به دست آمده از آزمون کاهش وزن و آزمون پلاریزاسیون خطی (جدول ۳) به این دلیل است که تکنیک پلاریزاسیون خطی تنها نرخ خوردگی یکنواخت را بررسی می‌کند و مقایسه دو آزمون اشاره شده تنها در صورتی صحیح می‌باشد که غیر از خوردگی یکنواخت هیچ نوع خوردگی موضعی صورت نپذیرد [۱۸]. این در حالی است که وقوع خوردگی مرزانه‌ای در محلول فاقد بازدارنده و همچنین جلوگیری از آن با افزودن بازدارنده منجر به افزایش بازده ممانعت‌کنندگی در آزمون کاهش وزن نسبت به آزمون پلاریزاسیون خطی شده است.

به منظور ارزیابی اثر بازدارنده HF بر رفتار خوردگی موضعی فولاد زنگ‌نزن ۱/۴۳۶۱، سطح نمونه‌ها پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول فاقد و حاوی بازدارنده توسط میکروسکوپ SEM مطالعه گردید. برای مقایسه، سطح

عصر آلیاژی سیلیسیم بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن در محلول RFNA. آزمون غوطه‌وری بر فولاد زنگ‌نزن آستینیتی ۳۱۶ با درصد سیلیسیم پایین‌تر (۰/۵ درصد وزنی) انجام شد. نرخ خوردگی نمونه‌های فولادی از میزان کاهش وزن آنها در طول مدت غوطه‌وری طبق معادله (۲) محاسبه شد [۱۹]:

$$C.R. = \frac{K \times W}{A \times T \times \rho} \quad \text{معادله (۲)}$$

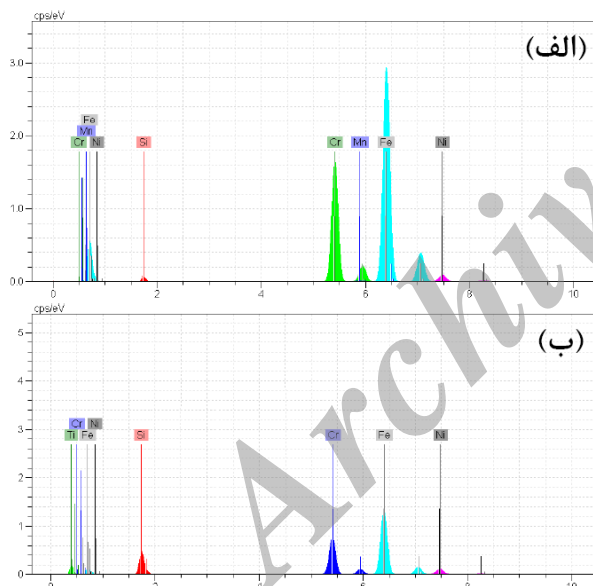
که در آن C.R. نرخ خوردگی (mpy)، W کاهش وزن (gr)، A مساحت سطح نمونه (cm<sup>2</sup>)، T زمان غوطه‌وری (hr)، ρ چگالی آلیاژ (gr/cm<sup>3</sup>) و K ثابتی معادل ۳/۴۵ × ۱۰<sup>۶</sup> می‌باشند. شکل (۳) تغییرات نرخ خوردگی با زمان غوطه‌وری را برای فولاد زنگ‌نزن ۱/۴۳۶۱ در محلول فاقد و حاوی ۰/۶ درصد HF و همچنین برای مقایسه، تغییرات نرخ خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول فاقد بازدارنده را نشان می‌دهد.



شکل ۳. نرخ خوردگی نمونه‌های فولادی ۱/۴۳۶۱ و ۳۱۶ در محلول RFNA فاقد و حاوی HF

با مقایسه نرخ‌های خوردگی دو نوع فولاد در محلول فاقد بازدارنده، دو مورد زیر کاملاً مشخص است. اول این‌که، نرخ خوردگی یکنواخت فولاد ۱/۴۳۶۱ بسیار بیشتر از نرخ خوردگی فولاد ۳۱۶ می‌باشد. ثابت شده که ترکیب لایه رویین در فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی حاوی سیلیسیم بالا از قبیل فولاد ۱/۴۳۶۱ در محیط‌های اسید نیتریک غلیظ حاوی مقدار قابل توجهی سیلیسیم بوده و در نتیجه غلظت سایر عناصر آلیاژی از جمله کروم در لایه پسیو کاهش می‌یابد [۴]. از آنجایی‌که لایه Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مؤثرترین لایه محافظ خوردگی در جلوگیری از انحلال فولادهای زنگ‌نزن در محیط اسید نیتریک غلیظ می‌باشد، در نتیجه با کاهش غلظت کروم در لایه سطحی مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی کاهش می‌یابد. این بدان معناست که اثرات حفاظتی اکسید کروم بسیار بیشتر از اکسید سیلیسیم در برابر اسید نیتریک غلیظ می‌باشد. مورد دوم،

جهت بررسی نقش عنصر آلیاژی سیلیسیم در ترکیب شیمیایی لایه محافظ، آنالیز نقطه‌ای EDS از سطح هر دو فولاد ۱/۴۳۶۱ و ۳۱۶ پس از ۹۰ روز غوطه‌وری به عمل آمد. نتایج به‌دست آمده از این آزمون برای فولادهای ۳۱۶ و ۱/۴۳۶۱ به ترتیب در شکل ۵ (الف) و (ب) نشان شده است. مقادیر به‌دست آمده برای غلظت سیلیسیم و کروم در لایه محافظ برای فولاد ۳۱۶ برابر ۰/۷ و ۲۱/۳ و برای فولاد ۱/۴۳۶۱ برابر ۶/۴ و ۱۲/۹ می‌باشد. مشخص است که در فولاد ۱/۴۳۶۱، میزان سیلیسیم در لایه سطحی نسبت به فولاد ۳۱۶ بیشتر و مقدار کروم کمتر است. مطابق نتایج به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که افزودن سیلیسیم به فولادهای زنگ‌نزن منجر به افزایش غلظت اکسید سیلیسیم و کاهش غلظت اکسید کروم در لایه سطحی می‌کند و همین عامل علت اصلی بهبود مقاومت به خوردگی مرزانه‌ای و کاهش مقاومت به خوردگی یکنواخت فولاد سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ در محیط RFNA می‌باشد.

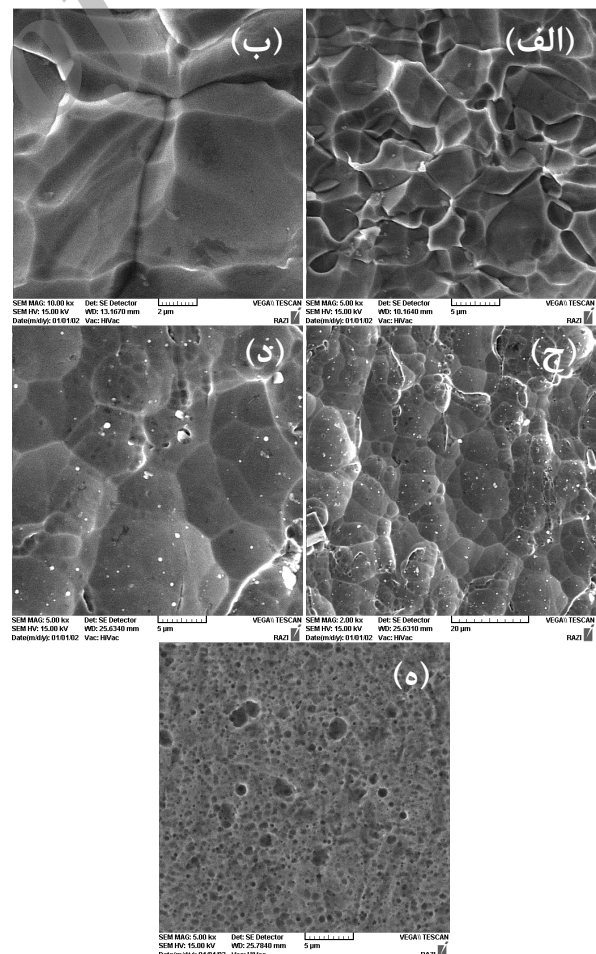


شکل ۵. آنالیز EDS از سطح فولادهای زنگ‌نزن (الف) ۳۱۶ و (ب) ۱/۴۳۶۱ پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول RFNA فاقد بازدارنده.

#### ۴- نتیجه‌گیری

رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیسی سیلیسیم‌دار ۱/۴۳۶۱ در اسید نیتریک دودکننده قرمز با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک خطی و چرخه‌ای، آزمون غوطه‌وری و مشاهدات میکروسکوپ الکترونی بررسی شد و با فولاد زنگ نزن ۳۱۶ مقایسه گردید. همچنین، تأثیر بازدارندگی بازدارنده HF در غلظت‌های مختلف مطالعه و

نمونه‌های ۳۱۶ نیز پس از غوطه‌وری در محلول فاقد بازدارنده بررسی شد. تصاویر میکروسکوپی به‌دست آمده در شکل (۴) به خوبی مشخص می‌کند که خوردگی مرزانه‌ای بسیار شدیدی در فولاد ۳۱۶ رخ داده (شکل ۴ (الف و ب))، درحالی که عنصر آلیاژی سیلیسیم از شدت خوردگی مرزانه‌ای تا حد بسیار زیادی کاسته است (شکل ۴ (ج و د)). خوردگی مرزانه‌ای در فولاد ۳۱۶ به علت رسوب کاربید کروم در مرزانه‌ها و در نتیجه تخلیه کروم از نواحی مجاور مرزانه‌ها رخ می‌دهد. از طرفی ثابت شده که حضور سیلیسیم در فولاد زنگ‌نزن از رسوب کاربید کروم جلوگیری می‌کند و در نتیجه منجر به بهبود مقاومت به خوردگی مرزانه‌ای آن می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که اندک خوردگی مرزانه‌ای واقع شده در سطح فولاد زنگ‌نزن ۱/۴۳۶۱ در محلول فاقد بازدارنده، به طور کامل با افزودن ۰/۶ درصد وزنی HF ممانعت شده است (شکل ۴ (ه)).



شکل ۴. تصاویر SEM از سطح (الف و ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در RFNA بدون بازدارنده، (ج و د) فولاد ۱/۴۳۶۱ در RFNA بدون بازدارنده و (ه) فولاد ۱/۴۳۶۱ حاوی بازدارنده پس از ۹۰ روز غوطه‌وری.

- corrosion product formed by nitric acid based propellants in contact with stainless steel, *Journal of Hazardous Materials*, 1988, 18 (2), 171-178.
- Sugur, V.S., Manwani, G.L., Problems in storage and handling of red fuming nitric acid, *Defense Science Journal*, 1983, 33 (4), 331-337.
  - Fujii, T., Baba, H., The effect of oxidizing ions on the passivity of the valve metals in boiling nitric acid solutions, *Corrosion Science*, 1990, 31 (1), 275-280.
  - Robin, R., Miserque, F., Spagnol, V., Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid, *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 375 (1), 65-71.
  - Padhy, N., Mudali, U.K., Chawla, V., Chandra, R., Raj, B., Corrosion behaviour of single (Ti) and duplex (Ti-TiO<sub>2</sub>) coating on 304L stainless steel in nitric acid medium, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130 (3), 962-972.
  - Mudali, U.K., Dayal, R.K., Gnanamoorthy, J.B., Corrosion studies on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment, *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 203 (1), 73-82.
  - Haupt, S., Strehblow, H.H., A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*, 1995, 37 (1), 43-54.
  - Bague, V., Chachoua, S., Tran Q.T., Fauvet P., Determination of the long-term intergranular corrosion rate of stainless steel in concentrated nitric acid, *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 392 (3), 396-404.
  - Mayuzumi, M., Ohta, J., Kako, K., Corrosion behavior of high-purity Fe-Cr-Ni alloys in the transpassive condition, *Corrosion*, 2000, 56 (1), 70-79.
  - Desestret, A., Epelboin, I., Froment, M., Guiraldenq, P., Sur la comparaison des facies D'attaque electrolytique et thermique D'aciers inoxydables austenitiques a teneur variable En Si, *Corrosion Science*, 1968, 8 (4) 225-228.
  - Wilde, B.E., Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr-8Ni type stainless steels, *Corrosion*, 1988, 44 (10) 699-704.
  - Kasparova, O.V., Peculiarities of intergranular corrosion of silicon-containing austenitic stainless steels, *Protection of Metals*, 2004, 40 (5), 425-431.
  - Kajimura, H., Usuki, N., Nagano, H., Dual, layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid, *Electrochemical Society Proceedings*, 1998, 97 (26), 332-343.
  - Francis, J.M., Jutson, J.A., The role of silicon in determining the oxidation resistance of an austenitic steel, *Materials Science and Engineering*, 1969, 4 (2), 84-92.
  - Lin, D.Y., Chang, T.C., Influence of Si content on the intergranular corrosion of SUS 309L stainless steels, *Materials Science and Engineering A*, 2003, 359 (1-2), 396-401.
  - Fauvet, P., Balbaud, F., Robin, R., Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants, *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 375 (1), 52-64.
  - Evans, U., Behavior of Metals in Nitric Acid, *Journal of Transaction Faraday*, 1994, 120(1), 40-48.
  - Finsgar, M., Fassbender, S., Nicolini, F., Milosev, I., Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media, *Corrosion Science*, 2009, 51 (3), 525-533.
  - Sharma, A., Kumar, V., Behavior of steels against corrosion in peroxide solutions, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2011, 3 (1), 76-84.

مهمترین نتایج به صورت زیر ارائه شد:

- افزودن HF منجر به کاهش دانسیته جریان خوردگی آلیاژ گردید که نشان‌دهنده خواص بازدارندگی آن در برابر خوردگی یکنواخت می‌باشد. کمترین جریان خوردگی در غلظت ۰/۶ درصد وزنی HF به دست آمد.
- مطابق آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای، با افزودن HF علاوه بر منطقه پسیو اولیه، یک ناحیه پسیو ثانویه نیز به وجود می‌آید که علت آن تشکیل یک لایه محافظ ثانوی متشکل از فلوریدهای آهن و کروم بر روی لایه پسیو اکسیدی زیرین است.
- لایه پسیو متراکم در حضور بازدارنده منجر به کاهش جریان پسیو اولیه و ثانویه و همچنین افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن می‌شود که نشان‌دهنده افزایش مقاومت در برابر خوردگی‌های یکنواخت و موضعی است.
- آزمون کاهش وزن درازمدت و مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهند که بازدارنده HF به شدت مقاومت آلیاژ را در برابر انواع خوردگی یکنواخت و مرزدانه‌ای افزایش می‌دهد به طوری که بازده ممانعت‌کنندگی در همه دوره‌های زمانی غوطه‌وری بالای ۹۵٪ به دست آمد.
- مشاهده شد فولاد ۱/۴۳۶۱ دارای رفتار خوردگی کاملاً متفاوتی با فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ است. نرخ خوردگی یکنواخت فولاد ۱/۴۳۶۱ بسیار بیشتر از فولاد ۳۱۶ بوده و برخلاف فولاد ۳۱۶ با گذشت زمان کاهش می‌یابد. این موضوع به کاهش غلظت کروم در سطح آلیاژ با افزودن سیلیسیم به فولاد ۱/۴۳۶۱ مربوط می‌شود. همچنین، مقاومت به خوردگی مرزدانه‌ای فولاد ۱/۴۳۶۱ بیشتر از فولاد ۳۱۶ است که به جلوگیری از رسوب کاربید کروم در نتیجه وجود سیلیسیم در آلیاژ ربط داده می‌شود.

#### سپاسگزاری

از آقایان مهندس داود حیدریان و مهندس علی‌اکبر توکلی به خاطر کمک در انجام طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

#### مراجع

- Addison, C.C., Logan, N., Mellor, B., A study of the